

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of

(11)Publication number : 2002-351000

Document B)

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

G03C 1/09

(21)Application number : 2001-154476

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.2001

(72)Inventor : OSHIMA NAOTO
YONEKURA OSAMU

(54) SILVER HALIDE EMULSION AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide emulsion and a silver halide photographic sensitive material using the emulsion in which gradation with high sensitivity and high contrast can be obtained without causing decrease in the sensitivity or low contrast in digital exposure such as laser scanning exposure.

SOLUTION: The silver halide emulsion contains the following silver halide particles. The silver halide particles have a phase containing silver bromide formed in a layered state and having the ≥ 90 mol% proportion of the silver chloride content and are doped with a six-coordinate complex having iridium as the center metal. The silver halide photographic sensitive material contains the above silver halide emulsion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-351000

(P2002-351000A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/035

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

テ-マ-ト (参考)

K 2 H 0 2 3

C

G

1/09

1/09

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2001-154476(P2001-154476)

(22) 出願日 平成13年5月23日 (2001.5.23)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大島 直人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 米倉 修

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 2H023 BA02 BA04 BA05 CA02

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 レーザー走査露光のようなデジタル露光においても低感度化や軟調化を引き起こさず、高感度で硬調な階調が得られるハロゲン化銀乳剤およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 臭化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子であって、かつイリジウムを中心金属とする6配位錯体がドーブされたハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤である。また、上記ハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 臭化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子であって、かつイリジウムを中心金属とする6配位錯体がドーブされたハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 前記臭化銀含有相が粒子の内部に形成されている請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 前記ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは14面体粒子である請求項1または2に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 前記イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、Cl、BrまたはIをリガンドとして有する請求項1から3のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 前記イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、臭化銀含有相に含まれる請求項4に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項6】 前記イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、少なくとも1個の非ハロゲンをリガンドとして有する請求項1から3のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項7】 前記ハロゲン化銀乳剤が金増感されている請求項1から6のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項8】 前記ハロゲン化銀乳剤が、コロイド状硫化金あるいは金の錯安定度定数logβ₂が2以上かつ3.5以下の金増感剤で金増感されている請求項7に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項9】 請求項1から8のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくはレーザー走査露光のようなデジタル露光においても高感度で硬調な階調が得られるハロゲン化銀乳剤および該ハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カラー印画紙を用いたカラープリント分野においてもデジタル化の浸透は目覚しく、例えばレーザー走査露光によるデジタル露光方式は、従来から行われている処理済のカラーネガフィルムからカラープリンターで直接焼付けを行うアナログ露光方式に比べ、飛躍的な普及率の伸びを示している。このようなデジタル露光方式は、画像処理を行うことで高画質が得られる特徴があり、カラー印画紙を用いたカラープリントの品質向上に果たす役割は極めて大きい。また、デジタルカメラの急速な普及に伴って、これらの電子記録媒体

から簡易に高画質なカラープリントが得られることも重要な要素であり、これらが更に飛躍的な普及をもたらすと考えられる。

【0003】 一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型方式、カラーゼログラフィー等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらを更に高めることで、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。カラー印画紙に用いられるハロゲン化銀乳剤は、主として生産性を高める上での迅速処理性の要請から、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤が用いられている。このような塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、一般にレーザー走査露光のような高照度露光で低感軟調化を引き起こし易く、この点を改良する様々な技術が開示されている。

【0004】 塩化銀乳剤の高照度不軌を改良するためにイリジウムをドーブすることが知られている。しかしながら、イリジウムをドーブした塩化銀乳剤は、露光後短時間の間に潜像増感を生じることが知られており、例えば特公平7-34103号には臭化銀含有率の高い屈在相を設けて、そこにイリジウムをドーブすることで、潜像増感の問題は解決することが開示されている。この方法で調製したハロゲン化銀乳剤は、1/100秒程度の比較的高照度露光でも高感度で硬調で、潜像増感の問題も生じないが、レーザー走査露光によるデジタル露光方式で求められる1μ秒の超高照度露光まで高感度を維持しようとする、硬調な階調が得られにくいという問題点が明らかになった。米国特許第5,691,119号には、臭化銀含有率の高い屈在相を有する乳剤の調製法で、高照度階調を硬調化する方法が開示されているが、効果が十分でなく、調製の繰返しで性能が安定しないという欠点を有している。

【0005】 米国特許第5,783,373号および同第5,783,378号には、少なくとも3種類のドーパントを使用して高照度不軌を低減させ、硬調化する方法が開示されている。しかしながら、硬調な階調が得られるのは減感硬調化作用を有するドーパントを使用しているため、高感度化とは原理的に相容れないものである。

【0006】 米国特許第5,726,005号および同第5,736,310号には、高塩化銀乳剤の垂表面に濃度極大を有するIを含有した乳剤によって、高感度で高照度不軌の少ない乳剤が得られることが開示されている。これにより確かに高照度露光ほど高感度が得られるが、階調はいたって軟調で、光量のダイナミックレンジが限られたデジタル露光には適していないことがわかった。

【0007】 特開昭58-95736号、同58-10

8533号、同60-222844合号、同60-222845号、同62-253143号、同62-253144号、同62-253166号、同62-254139号、同63-46440号、同63-46441号、同63-89840号、米国特許第4,820,624号、同第4,865,962号、同第5,399,475号、同第5,284,743号等には、塩化銀含有率の高い乳剤に様々な形態で臭化銀含有率の高い相を局在含有させることで高感度が得られることが開示されている。しかしながら、臭化銀含有相および沃化銀含有相を含有した乳剤で、レーザー走査露光のような超高照

度露光における特有の硬調化作用があることは開示されていない。
 【0008】米国特許第5,049,485号には、メソイオンが配位したAu(I)化合物で化学増感することで高感硬調化が得られることが開示されている。米国特許第5,945,270号には、水溶性基を含有したメルカプトが配位したAu(I)化合物で化学増感することで高感硬調化が得られることが開示されている。これらは、比較的安定なAu(I)化合物であることが知られて

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする第一の課題は、レーザー走査露光のようなデジタル露光においても低感度化や軟調化を引き起こさず、高感度で硬調な階調が得られるハロゲン化銀乳剤およびそれをを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。更に、本発明が解決しようとする第二の課題は、潜像保存性、露光温湿度依存性に優れたハロゲン化銀乳剤およびそれをを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 臭化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子であって、かつイリジウムを中心金属とする6配位錯体がドーパされたハロゲン化銀粒子（以下、「特定のハロゲン化銀粒子」と呼ぶことがある。）を含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤である。

<2> 前記臭化銀含有相が粒子の内部に形成されている前記<1>に記載のハロゲン化銀乳剤である。

<3> 前記臭化銀粒子が立方体あるいは14面体粒子である前記<1>または<2>に記載のハロゲン化銀乳剤である。

<4> 前記イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、Cl、BrまたはIをリガンドとして有する前記<1>から<3>のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤で

ある。

<5> 前記イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、臭化銀含有相に含まれる前記<4>に記載のハロゲン化銀乳剤である。

<6> 前記イリジウムを中心金属とする6配位錯体が、少なくとも1個の非ハロゲンをリガンドとして有する前記<1>から<3>のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤である。

<7> 前記ハロゲン化銀乳剤が金増感されている前記<1>から<6>のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤である。

<8> 前記ハロゲン化銀乳剤が、コロイド状硫化金あるいは金の錯安定度定数 $\log \beta_2$ が21以上かつ35以下の金増感剤で金増感されている前記<7>に記載のハロゲン化銀乳剤である。

<9> 前記<1>から<8>のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明のハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。この粒子の粒子形状は特に制限はないが、実質的に{100}面を持つ立方体または14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）または8面体の結晶粒子、または全投影面積の50%以上が{100}面または{111}面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体あるいは14面体粒子であることが更に好ましい。

【0012】本発明のハロゲン化銀乳剤としては、特定のハロゲン化銀粒子を含む乳剤が用いられる。塩化銀含有率は90モル%以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は93モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。臭化銀含有率は硬調で潜像安定性に優れることから0.1~7モル%であることが好ましく、0.5~5モル%であることが更に好ましい。本発明の臭化銀乳剤は、更に沃化銀を少ない量含んでもよく、この場合、沃化銀含有率は0~0.5モル%であることが好ましく、0~0.2モル%が更に好ましく、0~0.1モル%が最も好ましい。本発明の特定のハロゲン化銀粒子は、沃臭塩化銀粒子、臭塩化銀粒子が好ましく、特に臭塩化銀粒子が好ましい。

【0013】本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相を有する。ここで、臭化銀含有相とは周囲よりも臭化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度が

ほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。このような臭化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

【0014】本発明のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周囲方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相の中は、臭化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周囲方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相があってもよい。

【0015】このような臭化銀含有相は、より少ない臭化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0016】高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量は、臭化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約することが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0017】本発明のハロゲン化銀乳剤に臭化銀を含有させるための臭化物イオンの導入は、臭化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物イオン源として、微小臭化銀粒子を用いることもできる。

【0018】臭化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期

に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0019】粒子内の深さ方向への臭化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry)法により、例えばPhi Evans社製TRIFT II型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、臭化物イオンが粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

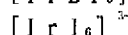
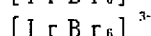
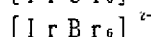
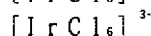
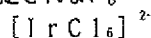
【0020】本発明のハロゲン化銀乳剤の電子徐放時間は、 10^{-5} 秒から10秒の間であることが好ましい。ここで、電子徐放時間とは、ハロゲン化銀結晶中に露光を与えた場合、ハロゲン化銀結晶中に発生した光電子が結晶中にある電子トラップに捕らえられ、再び放出されるまでの時間である。電子徐放時間が 10^{-5} 秒より短いと高照度露光で高感度で硬調な階調が得られにくく、10秒より長いと露光後短時間で処理するまでの間に潜像増感の問題を生じる。電子徐放時間は、 10^{-4} 秒から10秒の間が更に好ましく、 10^{-3} 秒から1秒の間が最も好ましい。

【0021】電子徐放時間は、ダブルパルス光伝導法で測定することができる。マイクロ波光伝導法あるいはラジオ波光伝導法を用い、1発目の短時間露光を与えその後ある一定時間の後2発目の短時間露光を与える。1発目の露光でハロゲン化銀結晶中の電子トラップに電子が捕らえられ、その直後に2発目の露光を与えると電子トラップが詰まっているため、2発目の光伝導シグナルは大きくなる。2回の露光間隔を十分置き、1発目の露光で電子トラップに捕らえられた電子が既に放出されている場合は、2発目の光伝導シグナルはほぼ元の大きさに戻っている。2回の露光間隔を変え2発目の光伝導シグナル強度の露光間隔依存性を取ると、露光間隔と共に2発目の光伝導シグナル強度が減少してゆく様子が測定できる。これが光電子の電子トラップからの徐放時間を表している。電子徐放は、露光後ある一定時間の間連続的に起こり続ける場合があるが、 10^{-5} 秒から10秒の間に徐放が観測されることが好ましい。 10^{-4} 秒から10秒の間に徐放が観測されることがより好ましく、 10^{-3} 秒から1秒の間に徐放が観測されることが更に好ましい。

【0022】本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、イリジウムを中心金属とする6配位錯体がドーブされる。本発明で用いられるイリジウム

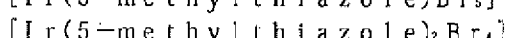
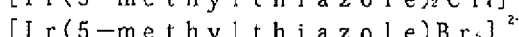
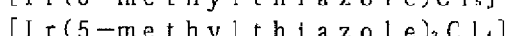
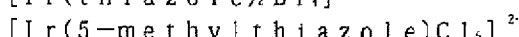
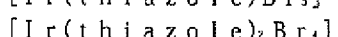
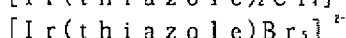
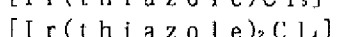
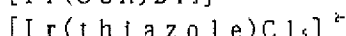
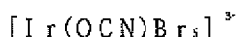
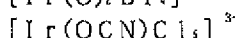
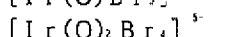
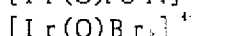
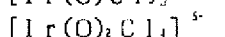
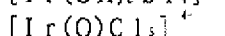
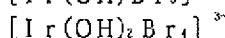
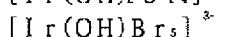
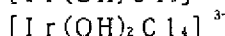
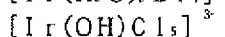
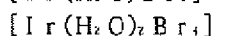
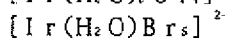
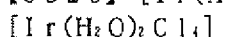
の一つの好ましい態様として、Cl、BrまたはIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、BrまたはIが混在していてもよい。Cl、BrまたはIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0023】以下に6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例を挙げるが、本発明におけるイリジウムはこれらに限定されない。



【0024】本発明で用いられるイリジウムの異なる好ましい態様として、少なくとも1個の非ハロゲンをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、H₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。更に、1個もしくは2個の5-メチルチアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が最も好ましい。

【0025】以下に、少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例を挙げるが、本発明におけるイリジウムはこれらに限定されない。



【0027】本発明の課題は、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体、あるいは少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の、いずれか一方を単独で使用することで好ましく達成される。しかしながら、本発明の効果を一層高めるためには、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体、および少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体を併用することが好ましい。更に、少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体は、この中から2種類のリガンド（H₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールから1種とCl、BrまたはIから1種）で構成されている錯体を用いることが好ましい。

【0028】以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらのイリジウム錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり1×10⁻¹⁰モルから1×10⁻³モル添加することが好ましく、1×10⁻⁸モルから1×10⁻⁵モル添加することが最も好ましい。

【0029】本発明において上記のイリジウム錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめイリジウム錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン

化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0030】これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドがC1、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0031】本発明においては、イリジウム以外に他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び/または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0032】金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物

イオンの組み合わせである。本発明においては、イリジウムとこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-5} モルから 5×10^{-1} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンとを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアクア錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-9} モルから 1×10^{-6} モル添加することである。

【0033】本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径をもって粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、0.1~2 μ mが好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0034】本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積あたり50%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましい。

【0035】本発明のハロゲン化銀乳剤の潜像の酸化電位は70mVよりも貴であることが好ましく、100mVよりも貴であることが更に好ましい。潜像の酸化電位が70mVよりも貴であるということは、潜像の耐酸化性が比較的強いことを意味する。潜像の酸化電位は、フォトグラフィック・センシティビティ（Photo graphic Sensitivity, Oxford University Press, Tadaak

i Tani 1995) 103頁等の公知の資料に記載された方法で測定することができる。具体的には、ハロゲン化銀乳剤の塗布物に0.1秒の階調露光を与え、現像前に様々な電位の酸化還元浴に浸漬して、潜像が漂白される電位を調べるものである。

【0036】本発明のハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0037】本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金

(1) 錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0038】本発明のハロゲン化銀乳剤は、コロイド状硫化金あるいは金の錯安定度定数 $\log \beta_2$ が21以上かつ35以下の金増感剤で金増感されていることが好ましい。コロイド状硫化金の製造方法はリサーチ・ディスクロージャー (Reserch Disclosure, 37154)、ソリッドステートイオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Heb. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1986年刊等に記載されている。コロイド状硫化金として様々なサイズのものを利用でき、粒径50nm以下のものも用いることができる。添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るが、ハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。本発明においては、金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0039】以下に、金の錯安定度定数 $\log \beta_2$ が21以上かつ35以下の金増感剤について説明する。金の錯安定度定数 $\log \beta_2$ の測定は、コンプリヘンシブ・コオーディネーション・ケミストリー (Comprehensive Coordination Chemistry, 第55巻、864頁、1987年)、エンサイクロペディア・オブ・エレクトロケミストリー・オブ・ザ・エレメンツ (Encyclopedia of El

ectrochemistry of the Elements, 第IV-3巻、1975年)、ジャーナル・オブ・ザ・ロイヤル・ネザーランド・ケミカル・ソサイエティー (Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 101巻、164頁、1982年)、及び、それらの参考文献等に記載の測定方法を応用し、測定温度は25℃、pHはリン酸二水素カリウム/リン酸水素二ナトリウム緩衝液で6.0に調整し、イオン強度は0.1M (KBr) の条件下での金電位の値から $\log \beta_2$ の値を計算により求められる。本測定方法における、チオシアン酸イオンの $\log \beta_2$ の値は、20.5であり、文献 (コンプリヘンシブ・コオーディネーション・ケミストリー (Comprehensive Coordination Chemistry, 1987年、第55巻、864頁、表2)) 記載の値、20と近い値が得られる。

【0040】本発明における金の錯安定度定数 $\log \beta_2$ が21以上かつ35以下の金増感剤は、好ましくは下記一般式(I)で表される。

一般式(I) $\{(L^1)_x (Au)_y (L^2)_z \cdot Q\}$

【0041】一般式(I)中、 L^1 および L^2 は、 $\log \beta_2$ の値が21ないし35の間に含まれる化合物を表す。好ましくは、22ないし31の間に含まれる化合物であり、より好ましくは24ないし28に含まれる化合物である。

【0042】 L^1 および L^2 は、例えば、ハロゲン化銀と反応して硫化銀を生成することができる不安定硫黄基を少なくとも1つ含有する化合物、ヒダントイン化合物、チオエーテル化合物、メソイオン化合物、 $-SR'$ 、ヘテロ環化合物、ホスフィン化合物、アミノ酸誘導体、糖誘導体、チオシアノ基を表し、それらは、互いに同じであっても、異なってもよい。ここで、 R' は、脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、または、スルホニル基を表す。 Q は化合物の電荷を中性にするのに必要な対アニオンまたは対カチオンを表し、 x および z は0~4の整数を表し、 y および p は1または2を表し、 q は小数を含む0~1の値を表す。ただし、 x と z がいずれも0であることはない。

【0043】一般式(I)で表される化合物として好ましくは、 L^1 および L^2 が、ハロゲン化銀と反応して硫化銀を生成することができる不安定硫黄基を少なくとも1つ含有する化合物、ヒダントイン化合物、チオエーテル化合物、メソイオン化合物、 $-SR'$ 、ヘテロ環化合物、またはホスフィン化合物を表し、 x 、 y および z がそれぞれ1を表す。

【0044】一般式(I)で表される化合物としてより好ましくは、 L^1 および L^2 が、ハロゲン化銀と反応して硫化銀を生成することができる不安定硫黄基を少なくと

も1つ含有する化合物、メソイオン化合物、または-S R'を表し、x、y、zおよびpがそれぞれ1を表す。

【0045】以下に、一般式(I)で表される金化合物について更に詳細に説明する。一般式(I)中、L¹およびL²で表されるハロゲン化銀と反応して硫化銀を生成することができる不安定硫黄基を有する化合物としては、チオケトン類(例えば、チオ尿素類、チオアミド類、または、ローダニン類等)、チオホスフェート類、チオ硫酸類を表す。

【0046】ハロゲン化銀と反応して硫化銀を生成することができる不安定硫黄基を少なくとも1つ含有する化合物として好ましくは、チオケトン類(好ましくは、チオ尿素類、チオアミド類等)、チオ硫酸類を表す。

【0047】次に、一般式(I)中、L¹およびL²で表されるヒダントイン化合物としては、例えば、無置換のヒダントイン、N-メチルヒダントイン等が挙げられ、チオエーテル化合物としては、チオ基を1~8個含有し、それらが置換もしくは無置換の直鎖又は分岐のアルキレン基(例えばエチレン、トリエチレン等)、または、フェニレン基で連結された鎖状または環状のチオエーテル(例えばビスヒドロキシエチルチオエーテル、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール、1,4,8,11-テトラチアシクロテトラデカン等)等が挙げられ、メソイオン化合物としては、メソイオニック-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール類(例えば、メソイオニック-1,4,5-トリメチル-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール等)等が挙げられる。

【0048】次に、一般式(I)中、L¹およびL²が-S R'を表す場合、R'で表される脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~30の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、1,5-ジメチルヘキシル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、ナトリウムスルホエチル、ジエチルアミノエチル、ジエチルアミノプロピル、ブトキシプロピル、エトキシエトキシエチル、n-ヘキシルオキシプロピル等)、炭素数3~18の置換もしくは無置換の環状アルキル基(例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、アダマンチル、シクロドデシル等)、炭素数2~16のアルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等)、炭素数2~10のアルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル等)、炭素数6~16のアラルキル基(例えば、ベンジル等)等が挙げられ、アリール基としては、炭素数6~20の置換もしくは無置換のフェニル基およびナフチル基(例えば無置換フェニル、無置換ナフ

チル、3,5-ジメチルフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ジメチルアミノフェニル、2-カルボキシフェニル等)等が挙げられ、ヘテロ環基としては例えば、置換もしくは無置換の含窒素ヘテロ5員環(例えば、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾリル、テトラゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、ベンゾイミダゾリル、プリニル等)、置換もしくは無置換の含窒素ヘテロ6員環(例えば、ピリジル、ピペリジル、1,3,5-トリアジノ、4,6-ジメルカプト-1,3,5-トリアジノ等)、フリル基、または、チエニル基等が挙げられ、アシル基としては例えばアセチル、ベンゾイル等が挙げられ、カルバモイル基としては例えばジメチルカルバモイル等が挙げられ、チオカルバモイル基としては例えばジエチルチオカルバモイル等が挙げられ、スルホニル基としては、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル等)、炭素数6~16の置換もしくは無置換のフェニルスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル等)が挙げられる。

【0049】また、L¹およびL²で表される-S R'として好ましくは、R'がアリール基またはヘテロ環基であり、より好ましくはヘテロ環基であり、更に好ましくは5員または6員の含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくは、水溶性基(例えば、スルホ、カルボキシ、ヒドロキシ、アミノ等)が置換した含窒素ヘテロ環基である。

【0050】一般式(I)中、L¹およびL²で表されるヘテロ環化合物としては、置換もしくは無置換の含窒素ヘテロ5員環類(例えば、ピロール類、イミダゾール類、ピラゾール類、1,2,3-トリアゾール類、1,2,4-トリアゾール類、テトラゾール類、オキサゾール類、イソオキサゾール類、イソチアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、ピロリジン類、ピロリン類、イミダゾリジン類、イミダゾリン類、ピラゾリジン類、ピラゾリン類、ヒダントイン類等)、および該5員環を含有するヘテロ環類(インドール類、イソインドール類、インドリジン類、インダゾール類、ベンゾイミダゾール類、プリン類、ベンゾトリアゾール類、カルバゾール類、テトラアザインデン類、ベンゾチアゾール類、インドリン類等)、置換もしくは無置換の含窒素ヘテロ6員環類(例えば、ピリジン類、ピラジン類、ピリミジン類、ピリダジン類、トリアジン類、チアジアジン類、ピペリジン類、ピペラジン類、モルホリン類等)、および該6員環を含有するヘテロ環類(例えば、キノリン類、イソキノリン類、フタラジン類、ナフチリジン類、キノキサリン類、キナゾリン類、プテリジン類、フェナチリジン類、アクリジン類、フェナントロリン類、フェナジン類等)、置換もしくは無置換のフラン類、置換もしくは無置換のチオフェン類、ベンゾチアゾリウム類等が挙げられる。

【0051】 L^1 および L^2 で表されるヘテロ環化合物として好ましくは、不飽和の含窒素ヘテロ5員または6員環類、もしくは、それを含有するヘテロ環類であり、例えば、ピロール類、イミダゾール類、ピラゾール類、1, 2, 4-トリアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、イミダゾリン類、インドール類、インドリジン類、インダゾール類、ベンゾイミダゾール類、プリン類、ベンゾトリアゾール類、カルバゾール類、テトラアザインデン類、ベンゾチアゾール類、ピリジン類、ピラジン類、ピリミジン類、ピリダジン類、トリアジン類、キノリン類、イソキノリン類、フタラジン類等

が挙げられ、更には、当業界でカブリ防止剤として公知であるヘテロ環化合物（例えば、インダゾール類、ベンゾイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、テトラアザインデン類等）が好ましい。

【0052】一般式(I)中、 L^1 および L^2 で表されるホスフィン化合物としては、炭素数1~30の脂肪族炭化水素基、炭素数6~20のアリール基、ヘテロ環基（例えばピリジル等）、置換もしくは無置換のアミノ基（例えば、ジメチルアミノ等）、および/または、アルキルオキシ基（例えば、メチルオキシ、エチルオキシ等）が置換したホスフィン類を表し、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、もしくは、炭素数6~12のアリール基が置換したホスフィン類（例えば、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン等）等が挙げられる。

【0053】更に、上記、 L^1 および L^2 で表されるメソイオン化合物、 $-SR^1$ 、および、ヘテロ環化合物には、ハロゲン化銀と反応して硫化銀を生成することができる不安定硫黄基（例えば、チオウレイド基等）が置換していることが好ましい。

【0054】また、上記一般式(I)中の L^1 、 L^2 で表される化合物には、更に可能な限りの置換基を有してもよく、置換基としては例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、脂肪族炭化水素基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アルケニル基（例えばアリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アルキニル基（例えばプロパギル、3-ペンチニル等）、アラルキル基（例えばベンジル、フェネチル等）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル、4-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（例えばピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジニル、モルホリル等）、アルキルオキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、エトキシエトキシ、メトキシエトキシ等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ、2-ナフチルオキシ等）、アミノ基（例えば無置換アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、エチルアミノ、ジベンジルアミノ、アニリノ等）、アシルア

ミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、ウレイド基（例えば無置換ウレイド、*N*-メチルウレイド、*N*-フェニルウレイド等）、チオウレイド基（例えば無置換チオウレイド、*N*-メチルチオウレイド、*N*-フェニルチオウレイド等）、セノウレイド基（例えば、無置換セノウレイド等）、ホスフィンセレニド基（ジフェニルホスフィンセレニド等）、テルロウレイド基（例えば無置換テルロウレイド等）、ウレタン基（例えばメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ等）、スルホンアミド基（例えばメチルスルホンアミド、フェニルスルホンアミド等）、スルファモイル基（例えば無置換スルファモイル基、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル等）、カルバモイル基（例えば無置換カルバモイル、*N*、*N*-ジエチルカルバモイル、*N*-フェニルカルバモイル等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル等）、スルフィニル基（例えばメチルスルフィニル、フェニルスルフィニル等）、アルキルオキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル等）、アシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、リン酸アミド基（例えば*N*、*N*-ジエチルリン酸アミド等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ等）、シアノ基、スルホ基、チオスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホスホノ基、ニトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基（例えばトリメチルアンモニオ等）、ホスホニオ基、ヒドラジノ基、チアゾリノ基、シリルオキシ基（*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジフェニルシリルオキシ）等が挙げられる。また置換基が二つ以上あるときは同じでも異なってもよい。

【0055】次に一般式(I)中の、 Q および q について説明する。一般式(I)中、 Q で表される対アニオンとしては、ハロゲンイウムイオン（例えば F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ）、テトラフルオロボレートイオン（ BF_4^- ）、ヘキサフルオロホスフェートイオン（ PF_6^- ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、アリールスルホネートイオン（例えば、*p*-トルエンスルホネートイオン、ナフタレン-2, 5-ジスルホネートイオン等）、カルボキシイオン（例えば酢酸イオン、トリフロロ酢酸イオン、しゅう酸イオン、安息香酸イオン等）等が挙げられ、 Q で表される対カチオンとしては、アルカリ金属イオン（例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン等）、アルカリ土類金属イオン（例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等）、置換もしくは無置換のアンモニウムイオン（例えば、無置換アンモニウムイオ

17

ン、トリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム等)、置換もしくは無置換のピリジニウムイオン(例えば、無置換ピリジニウムイオン、4-フェニルピリジニウムイオン等)等、更に、プロトンが挙げられる。また、qは化合物の電荷を中性にする為のQの数であって、0から1の値を表し、その値は小数であってもよい。

【0056】Qで表される対アニオンとして好ましくは、ハロゲンイオン(例えばCl⁻、Br⁻)、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、硫酸イオンであり、Qで表される対カチオン*

(L-1)

18

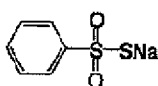
*として好ましくは、アルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン等)、置換もしくは無置換のアンモニウムイオン(例えば、無置換アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム等)、またはプロトンである。

【0057】以下に、L¹またはL²で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、括弧内の数値はlog β₂値を示す。

【0058】

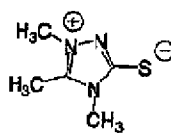
【化1】

(L-5)



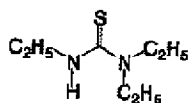
(22)

(L-2)



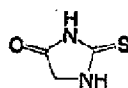
(26)

(L-6)



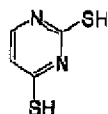
(24)

(L-3)



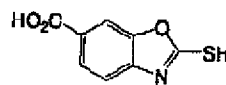
(27)

(L-7)



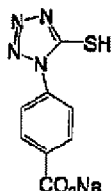
(25)

(L-4)

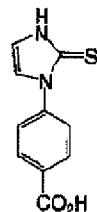


(27)

(L-8)



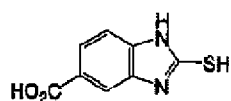
(25)



(27)

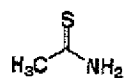
【0059】

【化2】

19
(L-9)

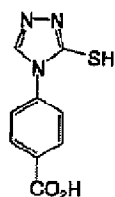
(27)

(L-13)



(28)

(L-10)



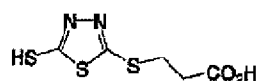
(27)

(L-14)



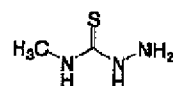
(28)

(L-11)



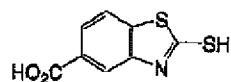
(27)

(L-16)



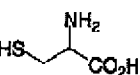
(29)

(L-12)

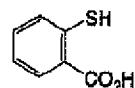


(27)

(L-17)



(29)



(30)

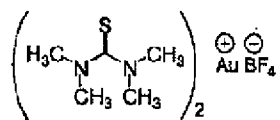
【0060】一般式(I)で表される化合物は、公知の方法、例えば、インオーガニック・アンド・ニュークリア・ケミストリー・レターズ(INORG. NUCL. CHEM. LETTERS VOL. 10, 641頁、1974年)、トランジションメタル・ケミストリー(Transition Met. Chem. 1, 248頁、1976年)、アクタ・クリスタログラフィカ(Acta Cryst. B32, 3321頁、1976年)、特開平8-69075号、特公昭45-8831号、欧

州特許915371A1号、特開平6-11788号、特開平6-501789号、特開平4-267249号、及び、特開平9-118685号等を参考にして合成できる。

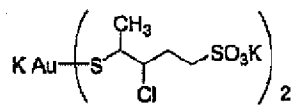
【0061】次に、一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0062】

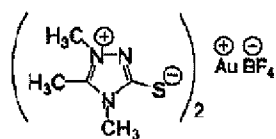
【化3】

21
(S-1)

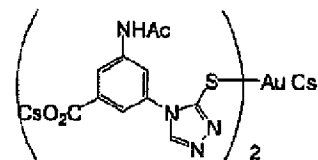
(S-5)



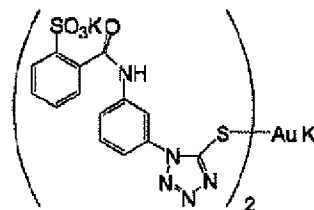
(S-2)



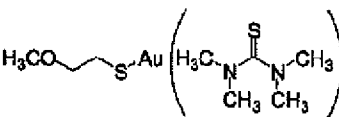
(S-6)



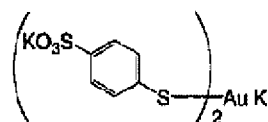
(S-3)



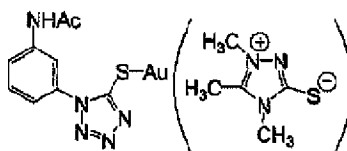
(S-7)



(S-4)

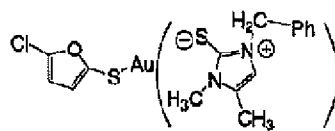


(S-8)

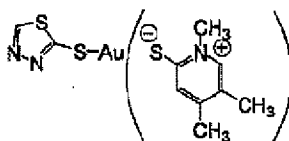


【0063】

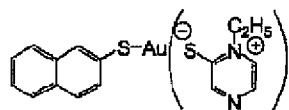
【化4】

23
(S-9)

(S-10)

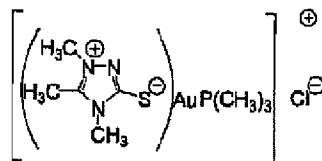


(S-11)

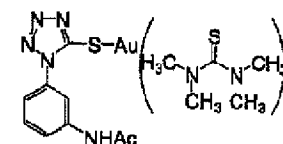


(S-12)

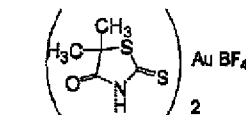
(S-13)



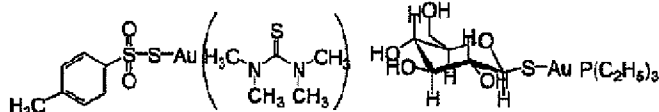
(S-14)



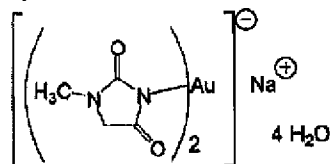
(S-15)



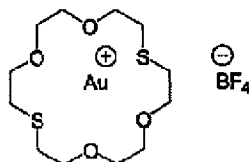
(S-16)



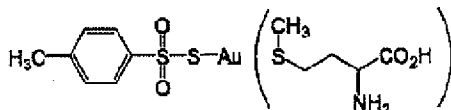
【0064】

【化5】
(S-17)

(S-18)



(S-19)



【0065】本発明における金増感は、通常、金増感剤を添加し、高温（好ましくは、40℃以上）で乳剤を一定時間攪拌する事により行われる。金増感剤の添加量は、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上 1×10^{-1} モル以

下が好ましい。

【0066】本発明において金増感剤としては、以上の化合物以外に、通常用いられる金化合物（例えば、塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリクトリクロライド、カリウムオーリクチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリクアシッド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド等）を併用することができる。

【0067】本発明のハロゲン化銀乳剤は、金増感以外に他の化学増感を併用することができる。併用しうる化学増感法としては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、金以外の貴金属増感、あるいは還元増感等を用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

40 【0068】本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0069】また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤

の保存性を高めるため、特開平 11-109576 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 11-327094 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有する環状ケトン類（特に一般式 (S1) で表されるもので、段落番号 0036~0071 は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平 11-143011 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第 5, 556, 741 号明細書の一般式 (A) で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第 5, 556, 741 号の第 4 欄の第 56 行~第 11 欄の第 22 行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平 11-102045 号公報の一般式 (I) ~ (III) で表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

【0070】また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer 著 *Heterocyclic compounds-Cyanines and related compounds* (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1964 年) に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 62-215272 号公報の第 22 頁右上欄~第 38 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3-123340 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0071】これらの分光増感色素の添加量は場合に依りて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 0.5×10^{-6} モル~ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル~ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0072】次に、本発明のハロゲン化銀写真感光材料について説明する。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は黒白でもカラーでも構わないが、好ましくは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に本発明のハロゲン化銀乳剤が使用される。本発明のハロゲン化銀乳剤が好ましく用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に「感光材料」という場合がある）は、支持体上に、イエ

ロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とをそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層のうち少なくとも一層が、本発明のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする。本発明において、前記イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。該イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0073】本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

【0074】本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には 2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDC A) とエチレングリコール (EG) とのポリエステルや NDC A とテレフタル酸と EG とのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0075】本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.$

1~0.15がさらに好ましい。

【0076】また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5~50 μm が好ましく、10~30 μm がより好ましく、さらに密度が0.7~1.1 g/ml であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、EP0880065号、及びEP0880066号に記載されている例が挙げられる。

【0077】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは1~10 mg/m^2 である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3質量%であり、更に好ましくは0.001~0.5質量%である。

【0078】反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0079】また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を0.35~0.8の範囲に設定するのが好ましい。

【0080】本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号の第27~76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2~4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させる

のが好ましい。

【0081】本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27~76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0082】本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm~700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0083】着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号の第4~13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号の第18~26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同3,459,

563号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0084】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0085】しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現象促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B1ix退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号、同9-1140

35号、同10-246940号、米国特許第5,576,159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0086】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0087】特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表1に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0088】

【表1】

| 要素 | 特開平7-10448号 | 特開平7-7775号 | 特開平7-301885号 |
|-----------------------|----------------------|---|--|
| 反射型支持体 | 第7欄12行目～ 12欄19行目 | 第35欄43行目～ 44欄1行目 | 第5欄40行目～ 8欄26行目 |
| ハロゲン化銀乳剤 | 第72欄29行目～ 74欄18行目 | 第44欄36行目～ 46欄29行目 | 第77欄48行目～ 80欄28行目 |
| 異種金属イオン種 | 第74欄18行目～ 同欄44行目 | 第46欄30行目～ 47欄5行目 | 第80欄28行目～ 81欄8行目 |
| 保存安定剤または カブリ防止剤 | 第76欄9行目～ 同欄18行目 | 第47欄20行目～ 同欄29行目 | 第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物) |
| 化学増感法 (化学増感剤) | 第74欄45行目～ 75欄8行目 | 第47欄7行目～ 同欄17行目 | 第81欄9行目～ 同欄17行目 |
| 分光増感法 (分光増感剤) | 第75欄19行目～ 76欄46行目 | 第47欄30行目～ 49欄8行目 | 第81欄21行目～ 82欄48行目 |
| シアンカプラー | 第12欄20行目～ 38欄48行目 | 第62欄50行目～ 第63欄16行目 | 第88欄48行目～ 89欄16行目 |
| イエローカプラー | 第87欄40行目～ 88欄3行目 | 第63欄17行目～ 同欄30行目 | 第89欄17行目～ 同欄30行目 |
| マゼンカプラー | 第88欄4行目～ 同欄18行目 | 第63欄3行目～ 64欄11行目 | 第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄44行目 |
| カプラーの乳化分散 法 | 第71欄3行目～ 72欄11行目 | 第61欄36行目～ 同欄48行目 | 第87欄36行目～ 同欄48行目 |
| 色像保存性改良剤 (ステイン防止剤) | 第38欄50行目～ 70欄9行目 | 第61欄50行目～ 62欄48行目 | 第87欄48行目～ 88欄48行目 |
| 褪色防止剤 | 第70欄10行目～ 71欄2行目 | | |
| 染料(着色剤) | 第77欄42行目～ 78欄41行目 | 第7欄14行目～ 18欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目 | 第8欄27行目～ 18欄10行目 |
| ゼラチン種 | 第78欄42行目～ 同欄48行目 | 第51欄15行目～ 同欄20行目 | 第83欄13行目～ 同欄19行目 |
| 感光剤の層構成 | 第38欄11行目～ 同欄28行目 | 第44欄2行目～ 同欄35行目 | 第31欄38行目～ 32欄33行目 |
| 感光剤の被膜pH | 第72欄12行目～ 同欄28行目 | | |
| 走査露光 | 第76欄9行目～ 77欄41行目 | 第48欄7行目～ 50欄2行目 | 第82欄48行目～ 83欄12行目 |
| 現像液中の保阻剤 | 第88欄19行目～ 89欄22行目 | | |

【0089】本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355,660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。また、本発明はWO-98/33760号の一般式(II)及び(II')、特開平10-221825号の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0090】本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー(単に、「シアンカプラー」という場合がある)としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号の一般式(I)又は(I')で表されるカプラー及び特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号に記載の一般

式(ADF)で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第5,888,716号に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第4,873,183号、同第4,916,051号に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平8-171185号、同8-311360号、同8-339060号に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【0091】また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー(なかでも具体例として列挙されたカプラー(42)の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー(6)や(9)が特に好ましい)や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー(なかでも具体例として列挙されたカプラー例3、

8、34が特に好ましい)、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号に記載のピロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0092】尚、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式(I)で表されるピロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012~0059の記載は例示シアンカプラー(1)~(47)を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0093】本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー(単に、「マゼンタカプラー」という場合がある)としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226、849A号や同第294、785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号0009~0026はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、同第884640号に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0094】また、イエロー色素形成カプラー(単に、「イエローカプラー」という場合がある)としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3~5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号、同第953871A1号、同第953872A1号、同第953873A1号、同第953874A1号、同第953875A1号等に記載のピロール-2又は3-イルもしくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル

基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0095】本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下(又は不存在下)でローダブルラテックスポリマー(例えば米国特許第4,203,716号)に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄~15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁~30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0096】本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号、米国特許第4,923,787号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、特開平10-282615号及び独国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号、欧州特許第839623A1号、欧州特許第842975A1号、独国特許19806846A1号及び仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0097】本発明においては紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨格を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は/及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、独国特許第19739797A号、欧州特許第711804A号及び特表平8-501291号等に記載されている化合物を使用できる。

【0098】本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独あるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましい

ゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0099】本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微細細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0100】本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0101】本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0102】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカ

ットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0103】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0104】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0105】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号並びに特開平10-202950号に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平10-159187号に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0106】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

【0107】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。本

発明においては、欧州特許E P 0 7 8 9 2 7 0 A 1や同E P 0 7 8 9 4 8 0 A 1号に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0108】本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目〜34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目〜18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に提示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0109】本発明は迅速処理適性を有する感光材料にも好ましく適用される。迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは150秒以下、更に好ましくは130秒以下6秒以上である。尚、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ、次の処理工程の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0110】本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬又はその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0111】また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8

-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗又は安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0112】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗及び安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁〜第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0113】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0114】実施例1

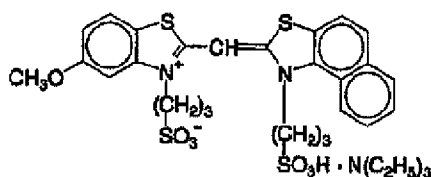
（乳剤B-1の調製）石灰処理ゼラチン3%水溶液1000mlをpH5.5、pCl1.8に調整し、硝酸銀を2.12モル含む水溶液と塩化ナトリウムを2.25モル含む水溶液を激しく攪拌しながら68℃で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりRu量が 3×10^{-5} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 3×10^{-8} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_6]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 6×10^{-7} モルになる量を添加した。40℃で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン168gを加え、pH5.7、pCl1.8に調整した。得られた粒子は辺長0.63 μm 、変動係数11%の立方体塩化銀乳剤であった。この乳剤を40℃で溶解し、グルタリルジアミノフェニルスルフィドをハロゲン化銀1モルあたり 3×10^{-5} モル添加し、チオ硫酸ナトリウム5水和物と硫化金コロイド分散物を用い65℃にて最適になるように熟成した。40℃に降温後、増感色素Aをハロゲン化銀1モルあたり 1.9×10^{-4} モル、増感色素Bをハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-4} モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 2×10^{-4} モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 2×10^{-4} モル、臭化カリウムをハロゲン化銀1モルあたり 2×10^{-3} モル添加し

た。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-1とした。

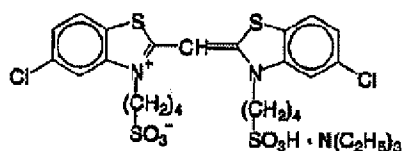
【0115】

【化6】

(増感色素A)



(増感色素B)



【0116】(乳剤B-2の調製) 乳剤B-1とは、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウムを出来上りのハロゲン化銀1モルあたり1.5モル%になる量を激しく混合しながら添加したことのみ異なる乳剤を調製した。得られた粒子は辺長0.63 μm、変動係数11%の立方体臭塩化銀乳剤であった。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-2とした。得られた乳剤B-2の臭化物イオン濃度分布を、エッチング/TOF-SIMS法で分析したところ、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有していることが分かった。臭化物塩溶液の添加を行った粒子の内側(硝酸銀の添加で80%~90%の位置)に臭化銀含有相ができてい

ることを示している。できあがりの粒子形態は乳剤B-1とB-2でほとんど差がなく、乳剤B-2は、臭化銀含有相が粒子内部に層状に形成された臭塩化銀粒子を含有していると考えられる。

【0117】(乳剤B-3の調製) 乳剤B-1とは、硝酸銀の添加が90%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウムを出来上りのハロゲン化銀1モルあたり1.5モル%になる量を激しく混合しながら添加したことのみ異なる乳剤を調製した。得られた粒子は辺長0.63 μm、変動係数11%の立方体臭塩化銀乳剤であった。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-3とした。得られた乳剤B-3の臭化物イオン濃度分布を、エッチング/TOF-SIMS法で分析したところ、臭化物イオンは主に表面近傍に分布していることが分かった。臭化物塩溶液の添加を行った粒子の表面近傍に(硝酸銀の添加で90%~100%の位置)に臭化銀含有相ができてい

10

20

30

40

50

【0118】(乳剤B-4の調製) 乳剤B-1とは、硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウムを出来上りのハロゲン化銀1モルあたり3モル%になる量を激しく混合しながら添加したことのみ異なる乳剤を調製した。得られた粒子は辺長0.63 μm、変動係数11%の立方体臭塩化銀乳剤であった。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-4とした。得られた乳剤B-4の臭化物イオン濃度分布を、エッチング/TOF-SIMS法で分析したところ、臭化物イオンは粒子内部から表面にかけて分布していることが分かった。臭化物塩溶液の添加を行った粒子の内側から表面にかけて(硝酸銀の添加で80%~100%の位置)に臭化銀含有相ができてい

ることを示している。できあがりの粒子形態は乳剤B-1とB-4でほとんど差がなく、乳剤B-4は、臭化銀含有相が粒子内部から表面にかけて層状に形成された臭塩化銀粒子を含有していると考えられる。

【0119】紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層~第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0120】第一層塗布液調製

イエローカプラー(E x Y) 57 g、色像安定剤(Cpd-1) 7 g、色像安定剤(Cpd-2) 4 g、色像安定剤(Cpd-3) 7 g、色像安定剤(Cpd-8) 2 gを溶媒(Solv-1) 21 g及び酢酸エチル 80 mlに溶解し、この液を4 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220 g中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて900 gの乳化分散物Aを調製した。一方、前記乳化分散物Aと乳剤B-1を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

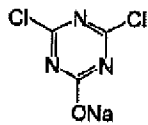
【0121】第二層~第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩(H-1)、(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が15.0 mg/m²、60.0 mg/m²、5.0 mg/m²及び10.0 mg/m²となるように添加した。

【0122】

【化7】

(H-1) 硬膜剤

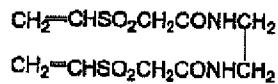
41



(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

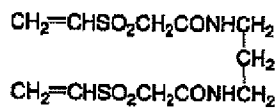
* 【0123】
【化8】

(H-2) 硬膜剤

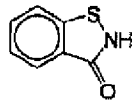


10

(H-3) 硬膜剤

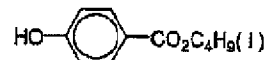


(Ab-1) 防腐剤

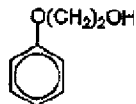


*

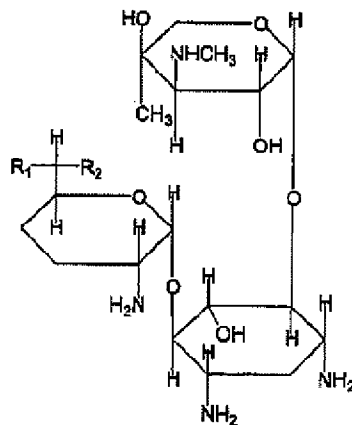
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



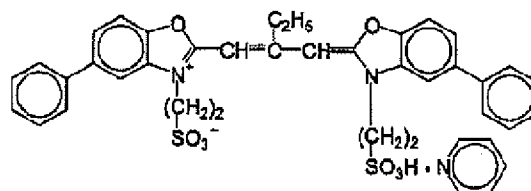
| | R ₁ | R ₂ |
|---|------------------|--------------------|
| a | —CH ₃ | —NHCH ₃ |
| b | —CH ₃ | —NH ₂ |
| c | —H | —NH ₂ |
| d | —H | —NHCH ₃ |

a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

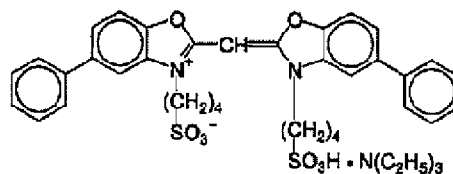
【0124】緑及び赤感性乳剤層の臭塩化銀乳剤には、
以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

緑感性乳剤層

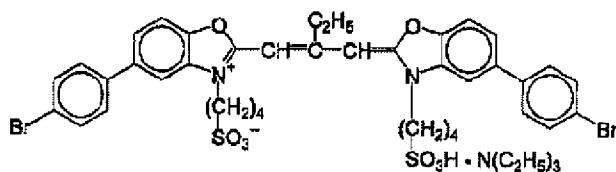
【0125】
【化9】

43
(増感色素D)

(増感色素E)



(増感色素F)



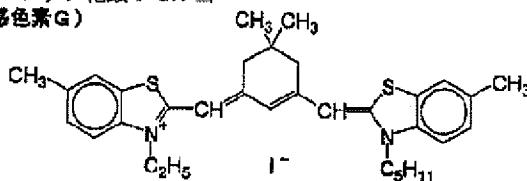
【0126】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当り、

大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。) 赤感性乳剤層

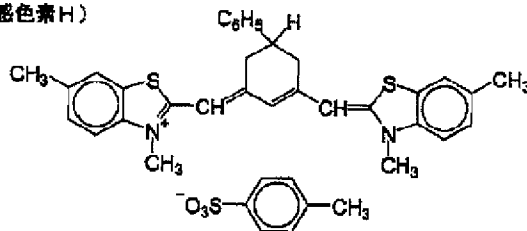
【0127】

【化10】

(増感色素G)



(増感色素H)



【0128】(増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層に

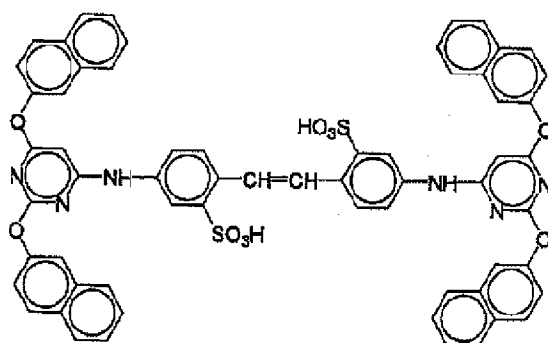
ハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【0129】

【化11】

45
(化合物1)

46

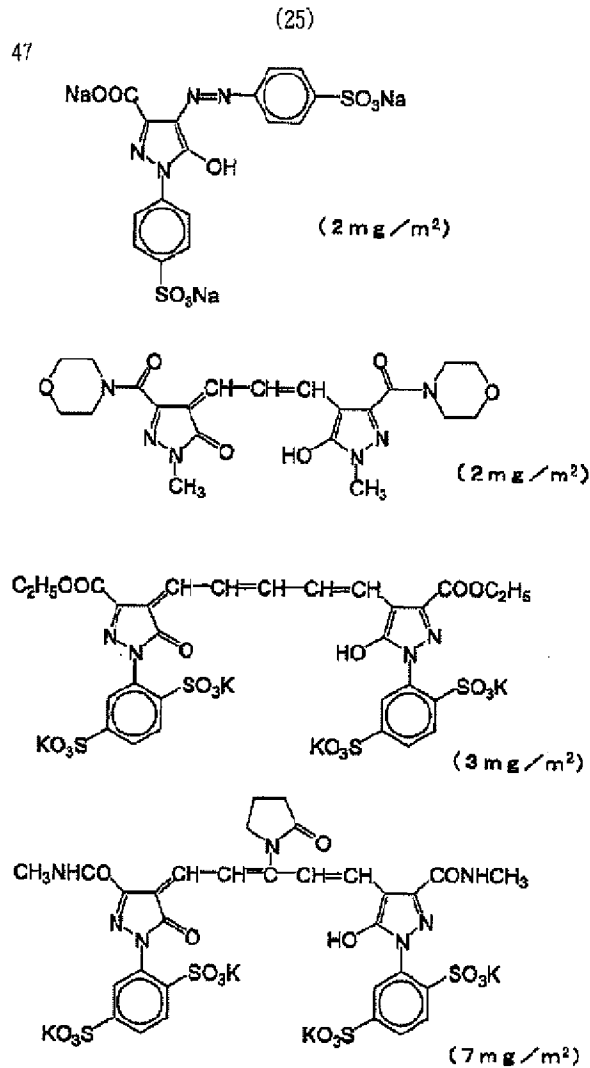


【0130】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイン

層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0131】

【化12】



【0132】(層構成) 以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

第一層 (青感性乳剤層)

| | |
|-----------------|------|
| 乳剤 B-1 | 0.24 |
| ゼラチン | 1.25 |
| イエローカプラー (Ex Y) | 0.57 |
| 色像安定剤 (Cpd-1) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-2) | 0.04 |
| 色像安定剤 (Cpd-3) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-8) | 0.02 |
| 溶媒 (Sol v-1) | 0.21 |

【0133】

第二層 (混色防止層)

| | |
|---------------|-------|
| ゼラチン | 0.99 |
| 混色防止剤 (Cpd-4) | 0.09 |
| 色像安定剤 (Cpd-5) | 0.018 |
| 色像安定剤 (Cpd-6) | 0.13 |

* [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂; 含有率16質量%、ZnO; 含有率4質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率0.03質量%)、青味染料

* (群青) を含む]

49

50

色像安定剤 (Cpd-7)

0.01

溶媒 (Solv-1)

0.06

溶媒 (Solv-2)

0.22

【0134】

第三層 (緑感性乳剤層)

臭塩化銀乳剤B (金硫黄増感された立方体、平均粒子サイズ0.45 μ mの大サイズ乳剤と0.35 μ mの小サイズ乳剤との1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも沃化銀0.15モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.4モル%を粒子表面に局在含有させた)

0.14

ゼラチン

1.36

マゼンタカプラー (ExM)

0.15

紫外線吸収剤 (UV-A)

0.14

色像安定剤 (Cpd-2)

0.02

色像安定剤 (Cpd-4)

0.002

色像安定剤 (Cpd-6)

0.09

色像安定剤 (Cpd-8)

0.02

色像安定剤 (Cpd-9)

0.03

色像安定剤 (Cpd-10)

0.01

色像安定剤 (Cpd-11)

0.0001

溶媒 (Solv-3)

0.11

溶媒 (Solv-4)

0.22

溶媒 (Solv-5)

0.20

【0135】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン

0.71

混色防止層 (Cpd-4)

0.06

色像安定剤 (Cpd-5)

0.013

色像安定剤 (Cpd-6)

0.10

色像安定剤 (Cpd-7)

0.007

溶媒 (Solv-1)

0.04

溶媒 (Solv-2)

0.16

【0136】

第五層 (赤感性乳剤層)

臭塩化銀乳剤C (金硫黄増感された立方体、平均粒子サイズ0.40 μ mの大サイズ乳剤と0.30 μ mの小サイズ乳剤との5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも沃化銀0.1モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.8モル%を粒子表面に局在含有させた)

0.12

ゼラチン

1.11

シアンカプラー (ExC-2)

0.13

シアンカプラー (ExC-3)

0.03

色像安定剤 (Cpd-1)

0.05

色像安定剤 (Cpd-6)

0.06

色像安定剤 (Cpd-7)

0.02

色像安定剤 (Cpd-9)

0.04

色像安定剤 (Cpd-10)

0.01

色像安定剤 (Cpd-14)

0.01

51

52

色像安定剤 (Cpd-15)

0.12

色像安定剤 (Cpd-16)

0.03

色像安定剤 (Cpd-17)

0.09

色像安定剤 (Cpd-18)

0.07

溶媒 (Solv-5)

0.15

溶媒 (Solv-8)

0.05

【0137】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

0.46

紫外線吸収剤 (UV-B)

0.45

化合物 (S1-4)

0.0015

溶媒 (Solv-7)

0.25

第七層 (保護層)

ゼラチン

1.00

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体

(変性度17%)

0.04

流動パラフィン

0.02

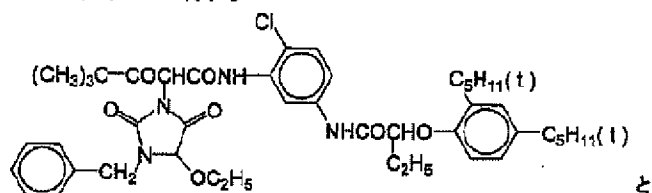
界面活性剤 (Cpd-13)

0.01

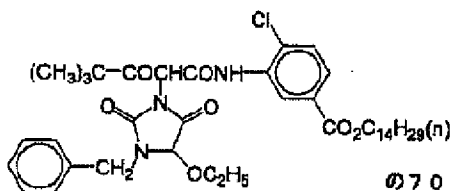
【0138】

* * 【化13】

(ExY) イエローカブラー



と



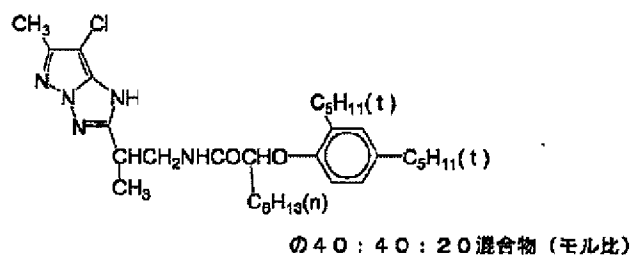
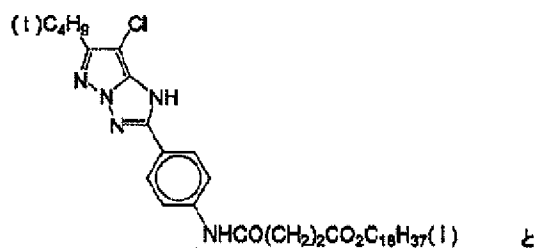
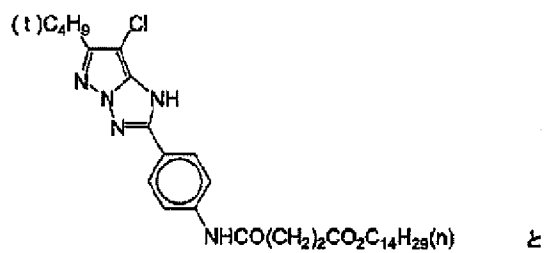
の70:30混合物(モル比)

【0139】

【化14】

53

(E x M) マゼンタカプラー

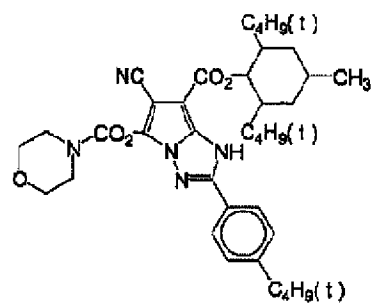


【0140】

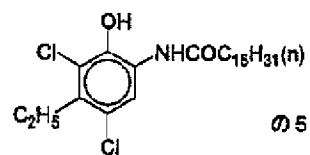
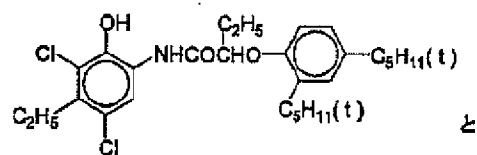
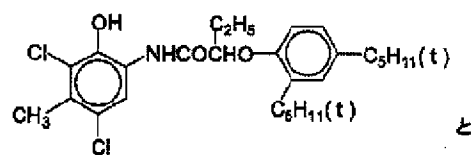
【化15】

55
(E x C-2) シアンカプラー

56



(E x C-3) シアンカプラー



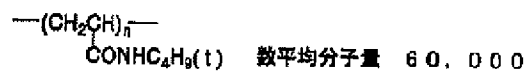
の50:25:25混合物(モル比)

30 【化16】

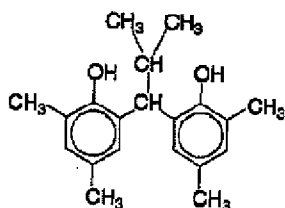
【0141】

57
(Cpd-1) 色像安定剤

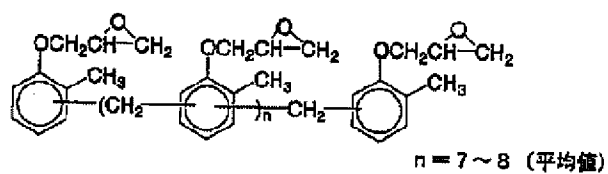
58



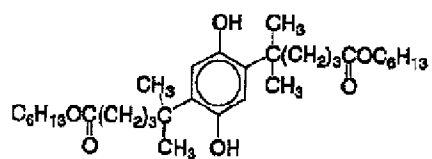
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



(Cpd-4) 混色防止剤

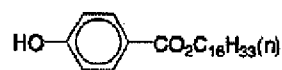


【0142】

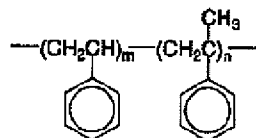
【化17】

59

(Cpd-5) 色像安定剤



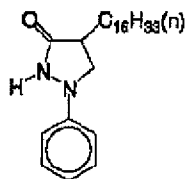
(Cpd-6) 色像安定剤



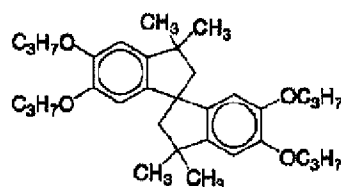
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$

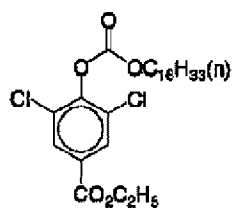
(Cpd-7) 色像安定剤



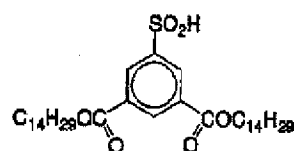
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



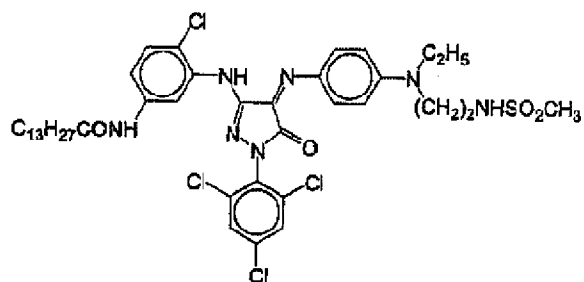
(Cpd-10) 色像安定剤



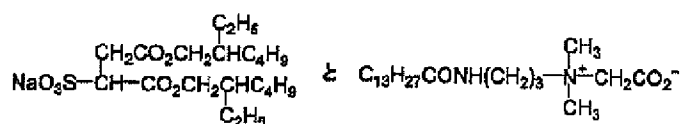
【0143】

30 【化18】

(Cpd-11)



(Cpd-13) 界面活性剤

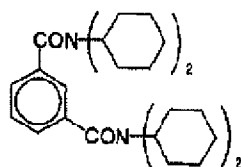


の7:3混合物(モル比)

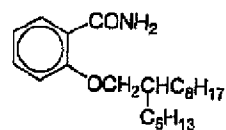
【0144】

50 【化19】

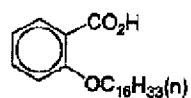
61
(Cpd-14)



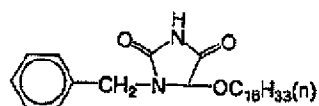
(Cpd-15)



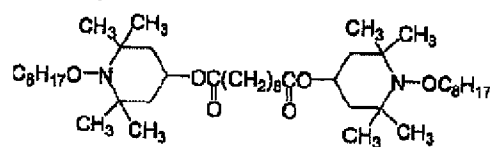
(Cpd-16)



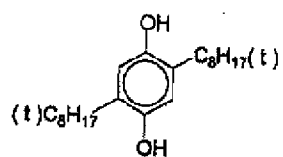
(Cpd-17)



(Cpd-18)



(Cpd-19) 混色防止剤

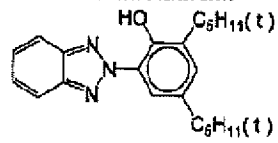


【0145】

【化20】

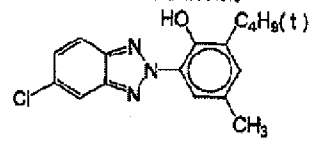
63

(UV-1) 紫外線吸収剤

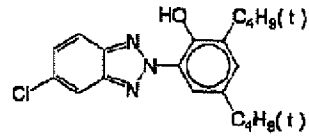


64

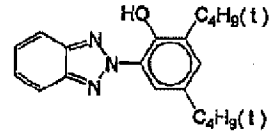
(UV-2) 紫外線吸収剤



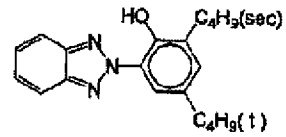
(UV-3) 紫外線吸収剤



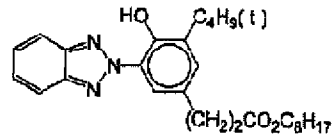
(UV-4) 紫外線吸収剤



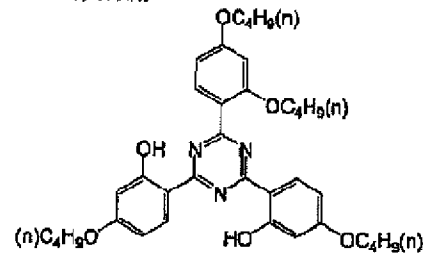
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤

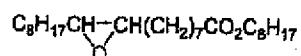


UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

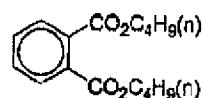
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

65
(Solv-1)



(Solv-2)



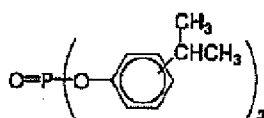
(Solv-3)



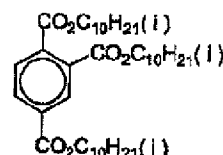
(Solv-4)



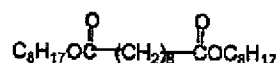
(Solv-5)



(Solv-7)



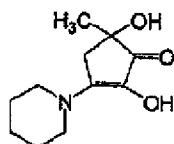
(Solv-8)



【0147】

【化22】

(S1-4)



【0148】 以上のようにして得られた試料を、試料B 30
-1とした。試料B-1とは青感性乳剤層の乳剤B-1
を、乳剤B-2からB-4まで替えた試料も同様に作製
し、それぞれ試料B-2からB-4とした。

【0149】 これらの試料の写真特性を調べるために以*

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充量 |
|--------|---------|-----|-----------|
| カラー現像 | 38.5℃ | 45秒 | 45ミリリットル |
| 漂白定着 | 38.0℃ | 45秒 | 35ミリリットル |
| リンス(1) | 38.0℃ | 20秒 | — |
| リンス(2) | 38.0℃ | 20秒 | — |
| リンス(3) | **38.0℃ | 20秒 | — |
| リンス(4) | **38.0℃ | 30秒 | 121ミリリットル |

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス
(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜
モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給
し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~30
0ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環
させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0151】 各処理液の組成は以下の通りである。

50

* 下のような実験を行った。各塗布試料に対して高照度露
光用感光計(山下電装(株)製HIE型)を用いて、セ
ンシトメリー用の階調露光を与えた。富士写真フイル
ム(株)製SP-1フィルターを装着し、高照度10¹⁶
秒間露光した。露光後は、以下に示す発色現像処理Aを
行った。

【0150】 以下に処理工程を示す。

【処理A】 上記感光材料の試料を127mm巾のロール
状に加工し、富士写真フイルム(株)製ミニラボプリン
タープロセッサ PP1258ARを用いて像様露光
後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充
するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。こ
のランニング液を用いた処理を処理Aとした。

67

68

| [カラー現像液] | [タンク液] | [補充液] |
|---|------------|------------|
| 水 | 800ミリリットル | 800ミリリットル |
| ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコンKF351A/信越化学工業社製) | 0.1g | 0.1g |
| トリ(イソプロパノール)アミン | 8.8g | 8.8g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 4.0g | 4.0g |
| ポリエチレングリコール(分子量300) | 10.0g | 10.0g |
| 4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3- | | |
| ジスルホン酸ナトリウム | 0.5g | 0.5g |
| 塩化カリウム | 10.0g | — |
| 臭化カリウム | 0.040g | 0.010g |
| トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤 (ハッコールFWA-SF/昭和化学社製) | 2.5g | 5.0g |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.1g | 0.1g |
| ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン | 8.5g | 11.1g |
| N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩 | | |
| | 5.0g | 15.7g |
| 炭酸カリウム | 26.3g | 26.3g |
| 水を加えて | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整) | 10.15 | 12.50 |

【0152】

| [漂白定着液] | [タンク液] | [補充液] |
|-------------------------|-------------|-------------|
| 水 | 700ミリリットル | 600ミリリットル |
| エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム | 47.0g | 94.0g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 1.4g | 2.8g |
| m-カルボキシベンゼンスルフィン酸 | 8.3g | 16.5g |
| 硝酸(67%) | 16.5g | 33.0g |
| イミダゾール | 14.6g | 29.2g |
| チオ硫酸アンモニウム(750g/リットル) | 107.0ミリリットル | 214.0ミリリットル |
| 亜硫酸アンモニウム | 16.0g | 32.0g |
| 重亜硫酸アンモニウム | 23.1g | 46.2g |
| 水を加えて | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH(25℃/酢酸およびアンモニアにて調整) | 6.0 | 6.0 |

【0153】

| [リンス液] | [タンク液] | [補充液] |
|--------------------|------------|------------|
| 塩素化イソシアヌール酸ナトリウム | 0.02g | 0.02g |
| 脱イオン水(導電度5μS/cm以下) | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH | 6.5 | 6.5 |

【0154】処理後の各試料のイエロー発色濃度を測定し、10⁻⁶秒露光高照度露光の特性曲線を得た。感度は、最低発色濃度より0.7高い発色濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、試料B-1の感度を100と

したときの相対値で表した。また、濃度0.5と濃度2.0の点を結ぶ直線の傾きから階調を求めた。また、潜像保存性を調べるために、露光後10秒後に処理を開始した場合と、露光後10分後に処理を開始した場合の

特性曲線を求め、10秒後に処理を開始した場合に濃度1.0を与える露光量での濃度変化を調べた。更に露光温湿度依存性を調べるために、10℃55%の雰囲気中で露光し10秒後に処理を開始した場合と、30℃30%の雰囲気中で露光し10秒後に処理を開始した場合の特性*

* 曲線を求め、10℃55%の雰囲気中で露光し10秒後に処理を開始した場合に濃度1.0を与える露光量での濃度変化を調べた。これらの結果を表2に示した。

【0155】

【表2】

| 試料 | Br層 | | 感度 | 階調 | 潜像 保存性 | 露光温湿度 依存性 | 備考 |
|-----|----------|--------|-----|-----|-----------|--------------|-----|
| | 位置 | 含有量 | | | | | |
| B-1 | なし | — | 100 | 1.7 | 0.18 | 0.23 | 比較例 |
| B-2 | 80%~90% | 1.5モル% | 180 | 2.3 | 0.03 | 0.04 | 本発明 |
| B-3 | 90%~100% | 1.5モル% | 180 | 2.2 | 0.04 | 0.08 | 本発明 |
| B-4 | 80%~100% | 3モル% | 190 | 2.2 | 0.04 | 0.07 | 本発明 |

【0156】表2の結果から明らかなように、本発明の臭化銀含有相が層状に形成されている臭塩化銀乳剤を青感光性乳剤層に含有した試料B-2、B-3およびB-4は、青感光性が高感度で硬調であり、潜像保存性や露光温湿度依存性に優れることが認められた。

【0157】実施例2

(乳剤G-1の調製) 酸化処理ゼラチン5%水溶液1000mlをpH5.5、pCl1.7に調整し、硝酸銀を2.12モル含む水溶液と塩化ナトリウムを2.25モル含む水溶液を激しく攪拌しながら55℃で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりRu量が 5×10^{-5} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 5×10^{-5} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 1×10^{-5} モルになる量を添加した。40℃で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン168gを加え、pH5.7、pCl1.8に調整した。得られた粒子は辺長0.38 μm 、変動係数11%の立方体塩化銀乳剤であった。この乳剤を40℃で溶解し、グルタリルジアミノフェニルスルフィドをハロゲン化銀1モルあたり 4×10^{-5} モル添加し、チオ硫酸ナトリウム5水和物と硫化金コロイド分散物を用い65℃にて最適になるように熟成した。40℃に降温後、増感色素Dをハロゲン化銀1モルあたり 5×10^{-4} モル、1-40

※イドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり 4×10^{-4} モル、臭化カリウムをハロゲン化銀1モルあたり 4×10^{-3} モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-1とした。

【0158】(乳剤G-2の調製) 乳剤G-1とは、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウムを出来上りのハロゲン化銀1モルあたり2.5モル%になる量を激しく混合しながら添加したことのみ異なる乳剤を調製した。得られた粒子は辺長0.38 μm 、変動係数11%の立方体臭塩化銀乳剤であった。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-2とした。

【0159】(乳剤G-3の調製) 乳剤G-1とは、硝酸銀の添加が90%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウムを出来上りのハロゲン化銀1モルあたり2.5モル%になる量を激しく混合しながら添加したことのみ異なる乳剤を調製した。得られた粒子は辺長0.38 μm 、変動係数11%の立方体臭塩化銀乳剤であった。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-3とした。

【0160】(乳剤G-4の調製) 乳剤G-1とは、硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウムを出来上りのハロゲン化銀1モルあたり5モル%になる量を激しく混合しながら添加したことのみ異なる乳剤を調製した。得られた粒子は辺長0.38 μm 、変動係数11%の立方体臭塩化銀乳剤であった。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-4とした。

【0161】実施例1の試料とは、層構成を下記のように変えて薄層化した試料を作製した。

試料の作製

第一層(青感光性乳剤層)

| | |
|-----------------|------|
| 乳剤B-1 | 0.24 |
| ゼラチン | 1.25 |
| イエローカプラー(E x Y) | 0.57 |
| 色像安定剤(Cpd-1) | 0.07 |
| 色像安定剤(Cpd-2) | 0.04 |
| 色像安定剤(Cpd-3) | 0.07 |

| | | |
|--------|----------------------|--------|
| | 71 | 72 |
| | 色像安定剤 (Cpd-8) | 0.02 |
| | 溶媒 (Solv-1) | 0.21 |
| 【0162】 | 第二層 (混色防止層) | |
| | ゼラチン | 0.60 |
| | 混色防止剤 (Cpd-19) | 0.09 |
| | 色像安定剤 (Cpd-5) | 0.007 |
| | 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.007 |
| | 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.05 |
| | 溶媒 (Solv-5) | 0.11 |
| 【0163】 | 第三層 (緑感性乳剤層) | |
| | 乳剤G-1 | 0.14 |
| | ゼラチン | 0.73 |
| | マゼンタカプラー (ExM) | 0.15 |
| | 紫外線吸収剤 (UV-A) | 0.05 |
| | 色像安定剤 (Cpd-2) | 0.02 |
| | 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.008 |
| | 色像安定剤 (Cpd-8) | 0.07 |
| | 色像安定剤 (Cpd-9) | 0.03 |
| | 色像安定剤 (Cpd-10) | 0.009 |
| | 色像安定剤 (Cpd-11) | 0.0001 |
| | 溶媒 (Solv-3) | 0.06 |
| | 溶媒 (Solv-4) | 0.11 |
| | 溶媒 (Solv-5) | 0.06 |
| 【0164】 | 第四層 (混色防止層) | |
| | ゼラチン | 0.48 |
| | 混色防止層 (Cpd-4) | 0.07 |
| | 色像安定剤 (Cpd-5) | 0.006 |
| | 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.006 |
| | 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.04 |
| | 溶媒 (Solv-5) | 0.09 |
| 【0165】 | 第五層 (赤感性乳剤層) | |
| | 臭塩化銀乳剤C (試料B-1と同じ乳剤) | 0.12 |
| | ゼラチン | 0.59 |
| | シアンカプラー (ExC-2) | 0.13 |
| | シアンカプラー (ExC-3) | 0.03 |
| | 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.01 |
| | 色像安定剤 (Cpd-9) | 0.04 |
| | 色像安定剤 (Cpd-15) | 0.19 |
| | 色像安定剤 (Cpd-18) | 0.04 |
| | 紫外線吸収剤 (UV-7) | 0.02 |
| | 溶媒 (Solv-5) | 0.09 |
| 【0166】 | 第六層 (紫外線吸収層) | |
| | ゼラチン | 0.32 |
| | 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.42 |
| | 溶媒 (Solv-7) | 0.08 |

第七層（保護層）

| | |
|-----------------------------------|-------|
| ゼラチン | 0.70 |
| ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 （変性度17%） | 0.04 |
| 流動パラフィン | 0.01 |
| 界面活性剤（Cpd-13） | 0.01 |
| ポリジメチルシロキサン | 0.01 |
| 二酸化珪素 | 0.003 |

【0167】緑感性乳剤層の乳剤として上記の乳剤G-1を用いた試料を、試料G-1とした。試料G-1とは緑感性乳剤層の乳剤G-1を乳剤G-2からG-4まで替えた試料も同様に作製し、それぞれ試料G-2からG-4とした。

【0168】これらの試料の写真特性を調べるために以下のような実験を行った。各塗布試料に対して高照度露光用感光計（山下電装（株）製HIE型）を用いて、センシトメリー用の階調露光を与えた。富士写真フィルム（株）製SP-2フィルターを装着し、高照度 10^{-6} 秒間露光した。

*【0169】露光された各試料に対し、発色現像処理は以下に示す現像処理Bに従い、超迅速処理を行った。

【0170】〔処理B〕上記感光材料の試料を127mm幅のロール状に加工し、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フィルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサP350を改造した実験処理装置を用いて感光材料試料に平均濃度のネガティブフィルムから像露光を行い、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。

*【0171】

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充量* |
|---------|-------|-----|-------|
| 発色現像 | 45.0℃ | 15秒 | 45mL |
| 漂白定着 | 40.0℃ | 15秒 | 35mL |
| リンス1 | 40.0℃ | 8秒 | — |
| リンス2 | 40.0℃ | 8秒 | — |
| リンス3 ** | 40.0℃ | 8秒 | — |
| リンス4 | 38.0℃ | 8秒 | 121mL |
| 乾燥 | 80.0℃ | 15秒 | — |

（注）*感光材料1m²あたりの補充量

**富士写真フィルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス（3）に装着し、リンス（3）からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンスに供給し、濃縮液はリンス（3）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは（1）から（4）への4タンク向流方式とした。

【0172】各処理液の組成は以下の通りである。

| 〔発色現像液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|---|--------|-------|
| 水 | 800mL | 600mL |
| 蛍光増白剤（FL-1） | 5.0g | 8.5g |
| トリイソプロパノールアミン | 8.8g | 8.8g |
| p-トルエンスルホン酸ナトリウム | 20.0g | 20.0g |
| エチレンジアミン4酢酸 | 4.0g | 4.0g |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.10g | 0.50g |
| 塩化カリウム | 10.0g | — |
| 4,5-ジヒドロキシベンゼン | — | — |
| 1,3-ジスルホン酸ナトリウム | 0.50g | 0.50g |
| ジナトリウム-N,N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン | 8.5g | 14.5g |
| 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）アニリン | — | — |
| ・3/2硫酸塩・モノハイドレード | 10.0g | 22.0g |

75

炭酸カリウム 26.3g
 水を加えて全量 1000mL
 pH (25℃、硫酸とKOHで調整) 10.35

【0173】

[漂白定着液] [タンク液]
 水 800mL
 チオ硫酸アンモニウム (750g/mL) 107mL
 コハク酸 29.5g
 エチレンジアミン4酢酸鉄(III)アンモニウム 47.0g
 エチレンジアミン4酢酸 1.4g
 硝酸(67%) 17.5g
 イミダゾール 14.6g
 亜硫酸アンモニウム 16.0g
 メタ重亜硫酸カリウム 23.1g
 水を加えて全量 1000mL
 pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整) 6.00

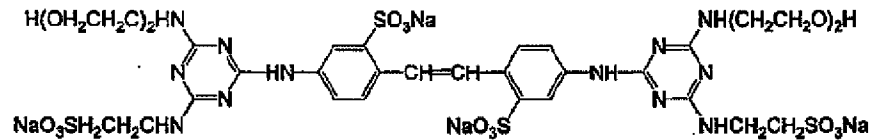
【0174】

[リンス液] [タンク液] [補充液]
 塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02g
 脱イオン水(電導度5μS/cm以下) 1000mL
 pH (25℃) 6.5

【0175】

FL-1

* * 【化23】



【0176】処理後の各試料のマゼンタ発色濃度を測定し、 10^{-6} 秒露光高照度露光の特性曲線を得た。感度は、最低発色濃度より0.7高い発色濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、試料G-1の感度を100としたときの相対値で表した。また、濃度0.5と濃度

※2.0の点を結ぶ直線の傾きから階調を求めた。これらの結果を表3に示した。

【0177】

【表3】

| 試料 | Br層 | | 感度 | 階調 | 備考 |
|-----|----------|--------|-----|-----|-----|
| | 位置 | 含有量 | | | |
| G-1 | なし | — | 100 | 1.8 | 比較例 |
| G-2 | 80%~90% | 2.5モル% | 160 | 2.4 | 本発明 |
| G-3 | 90%~100% | 2.5モル% | 160 | 2.3 | 本発明 |
| G-4 | 80%~100% | 5モル% | 170 | 2.2 | 本発明 |

【0178】表3の結果から明らかなように、本発明の臭化銀含有相が層状に形成されている臭塩化銀乳剤を緑感光性乳剤層に含有した試料G-2、G-3およびG-4は、緑感光性が著しく高感度で硬調であることが認められた。更に、試料G-2~G-4において、第一層の乳剤B-1を乳剤B-4に変えたことのみ異なる、試料G-2~G-4に対応する試料G-2'~G-4'を作製し、上記の評価を行った結果、試料G-2~G-4とほぼ同様の結果が得られた。

【0179】実施例3

実施例2の試料を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。レーザー光源としては、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.5nm)を励起光源としたYAG固体レーザー(発振波長946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.7nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長106

4 nm) を反転ドメイン構造を有する LiNbO_3 の SHG 結晶により波長変換して取り出した 532 nm と、 AlGaInP (発振波長 約 680 nm: 松下電産製タイプ No. LN9R20) とを用いた。3 色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、 $80\ \mu\text{m}$ で、走査ピッチは $42.3\ \mu\text{m}$ ($600\ \text{dpi}$) であり、1 画素あたりの平均露光時間は、 1.7×10^{-7} 秒であった。露光後、発色現像処理 B により処理を行ったところ、実施例 2 での高照度露光の結果と同様、本発明の試料 G-

2、G-3 および G-4 は、緑感層が高い感度と階調を示し、また、本発明の試料 G-2'、G-3' および G-4' は、青感層と緑感層が高い感度と階調を示し、いずれもレーザー走査露光を用いた画像形成にも適していることが分かった。

【0180】

【発明の効果】本発明によれば、レーザー走査露光のようなデジタル露光においても高感度で硬調な階調が得られるハロゲン化銀乳剤およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。更に、本発明によれば、潜像保存性、露光温湿度依存性に優れたハロゲン化銀乳剤およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。